

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yasukazu MUKOGAWA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ULTRAPURE WATER PRODUCING APPARATUS

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2001-086614	March 26, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Marvin J. Spivak  
Registration No. 24,913

James D. Hamilton  
Registration No. 28,421



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1002 U.S. PTO  
09/930132  
08/16/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月26日

出 願 番 号

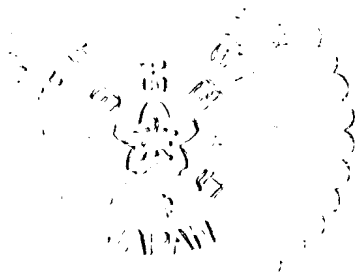
Application Number:

特願2001-086614

出 願 人

Applicant(s):

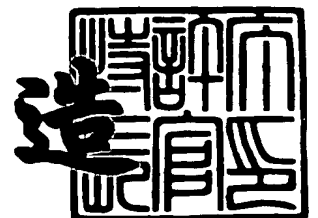
三菱電機株式会社



2001年 4月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3032515

【書類名】 特許願

【整理番号】 529944JP01

【提出日】 平成13年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C02F 1/44

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社  
社内

【氏名】 向川 泰和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社  
社内

【氏名】 濱 正治

【特許出願人】

【識別番号】 000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089233

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 茂明

【選任した代理人】

【識別番号】 100088672

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉竹 英俊

【選任した代理人】

【識別番号】 100088845

【弁理士】

【氏名又は名称】 有田 貴弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012852

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 超純水製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 純水の流れる方向の上流側から順に配設された、紫外線酸化装置およびイオン交換装置と、

前記イオン交換装置で処理されたイオン交換処理済み純水をサンプリングして、その中に含まれる酸化性物質を全て分解して溶存酸素に変換する酸化性物質分解装置と、

前記イオン交換処理済み純水中の第 1 の溶存酸素濃度と、前記酸化性物質分解装置で処理された分解処理済み純水中の第 2 の溶存酸素濃度とを測定し、両者の濃度差を示す第 3 の溶存酸素濃度を算出し、該第 3 の溶存酸素濃度に基づいて前記紫外線酸化装置の紫外線光量を調整するフィードバック機構と、を備える超純水製造装置。

【請求項 2】 前記フィードバック機構は、

前記第 1 の溶存酸素濃度を検出する第 1 の溶存酸素濃度計と、

前記第 2 の溶存酸素濃度を検出する第 2 の溶存酸素濃度計と、

前記第 1 および第 2 の溶存酸素濃度計からのデータを受け、前記第 3 の溶存酸素濃度を算出するとともに、前記紫外線酸化装置の紫外線光量を制御する制御システムと、を備える、請求項 1 記載の超純水製造装置。

【請求項 3】 前記酸化性物質分解装置は、

サンプリングした前記イオン交換処理済み純水にアルカリ成分を注入して、アルカリ化する機構を備える、請求項 1 記載の超純水製造装置。

【請求項 4】 前記酸化性物質分解装置は、

サンプリングした前記イオン交換処理済み純水を、白金または活性炭に接触させる機構を備える、請求項 1 記載の超純水製造装置。

【請求項 5】 直列に配設された少なくとも 2 つのイオン交換装置と、

前記少なくとも 2 つのイオン交換装置の配設順に純水を流すように配設された主経路と、

前記主経路に接続され、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置の配設順とは異

なる順序で純水を流す複数のバイパス経路とを備える、超純水製造装置。

【請求項 6】 前記複数のバイパス経路は、

前記少なくとも 2 つのイオン交換装置うち、最上流側のイオン交換装置以外の 1 つのイオン交換装置で処理された第 1 処理済み純水を、残りのイオン交換装置に供給する第 1 のバイパス経路と、

前記第 1 処理済み純水が供給されたイオン交換装置から出力される第 2 処理済み純水を、前記主経路に戻す第 2 のバイパス経路と、

前記最上流側のイオン交換装置以外のイオン交換装置に、個々に純水を供給する第 3 のバイパス経路と、を含む、請求項 5 記載の超純水製造装置。

【請求項 7】 前記少なくとも 2 つのイオン交換装置の下流側に配設された限外ろ過膜と、

前記限外ろ過膜から出力される透過純水を、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置に供給する第 4 のバイパス経路と、

前記第 4 のバイパス経路を流れる透過純水のメタル成分を検出するメタル濃度計と、をさらに備える、請求項 6 記載の超純水製造装置。

【請求項 8】 前記主経路は、その経路上に配設され、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置に対する純水の供給を、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置ごとに遮断する複数の主経路上バルブを有し、

前記主経路上バルブは、

前記第 1～第 3 のバイパス経路に純水を流す場合は閉じるように制御される、請求項 6 記載の超純水製造装置。

【請求項 9】 純水に紫外線を照射して有機物を分解し、生じた二酸化炭素から有機物濃度を測定する全有機炭素計を備えた超純水製造装置であって、

前記全有機炭素計は、

純水の入力側に配設され、前記全有機炭素計に供給される純水中に酸素を溶かし込む酸素溶解ユニットを備える、超純水製造装置。

【請求項 10】 前記酸素溶解ユニットは、

有機物を含まない酸素ガスまたはオゾンガスを純水中でバブリングさせる機構を有する、請求項 9 記載の超純水製造装置。

【請求項 1 1】 前記酸素溶解ユニットは、

前記全有機炭素計に供給される純水を冷却する機構を有し、冷却された純水に有機物を含まない酸素ガスまたはオゾンガスを供給する、請求項 9 記載の超純水製造装置。

【請求項 1 2】 超純水製造装置であって、

最終処理された純水の出口と、純水の最終供給先であるユースポイントとの間に配設され、前記最終処理された純水に二酸化炭素を溶かし込む二酸化炭素溶解ユニットを備える、超純水製造装置。

【請求項 1 3】 前記二酸化炭素溶解ユニットは、

二酸化炭素ガスを純水中でバブリングさせる機構を有する、請求項 1 2 記載の超純水製造装置。

【請求項 1 4】 前記二酸化炭素溶解ユニットと、前記ユースポイントとの間を導電性配管で接続する、請求項 1 2 記載の超純水製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は超純水製造装置に関し、特に、交換容易なユニット機器を有する超純水製造装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

半導体や医療産業など超純水を使用する産業では p p t (1 兆分の 1) から p p q (1 0 0 0 兆分の 1) レベルの不純物の除去が必要になりつつある。このレベルでの不純物除去のためには、低圧紫外線酸化装置 (ultraviolet oxidation unit with low pressure mercury lamp)、イオン交換樹脂、限外ろ過装置 (ultrafiltration equipment) などの、ユニット機器が導入されている。

【0 0 0 3】

これらのユニット機器は消耗品であるので定期的に交換が必要であるが、これらのユニット機器の交換直後には、当該ユニット機器からの不純物の溶出が検出される。上述したように、p p t から p p q レベルの不純物制御のためには上記

溶出成分は許容されるものではないが、現実においては溶出成分をゼロにすることは極めて困難である。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、ユニット機器の交換後に発生する不純物に起因した不具合を低減した超純水製造装置を得ることを主たる目的とする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る請求項 1 記載の超純水製造装置は、純水の流れる方向の上流側から順に配設された、紫外線酸化装置およびイオン交換装置と、前記イオン交換装置で処理されたイオン交換処理済み純水をサンプリングして、その中に含まれる酸化性物質を全て分解して溶存酸素に変換する酸化性物質分解装置と、前記イオン交換処理済み純水中の第 1 の溶存酸素濃度と、前記酸化性物質分解装置で処理された分解処理済み純水中の第 2 の溶存酸素濃度とを測定し、両者の濃度差を示す第 3 の溶存酸素濃度を算出し、該第 3 の溶存酸素濃度に基づいて前記紫外線酸化装置の紫外線光量を調整するフィードバック機構とを備えている。

【 0 0 0 6 】

本発明に係る請求項 2 記載の超純水製造装置は、前記フィードバック機構が、前記第 1 の溶存酸素濃度を検出する第 1 の溶存酸素濃度計と、前記第 2 の溶存酸素濃度を検出する第 2 の溶存酸素濃度計と、前記第 1 および第 2 の溶存酸素濃度計からのデータを受け、前記第 3 の溶存酸素濃度を算出するとともに、前記紫外線酸化装置の紫外線光量を制御する制御システムとを備えている。

【 0 0 0 7 】

本発明に係る請求項 3 記載の超純水製造装置は、前記酸化性物質分解装置が、サンプリングした前記イオン交換処理済み純水にアルカリ成分を注入して、アルカリ化する機構を備えている。

【 0 0 0 8 】

本発明に係る請求項 4 記載の超純水製造装置は、前記酸化性物質分解装置が、



サンプリングした前記イオン交換処理済み純水を、白金または活性炭に接触させる機構を備えている。

【 0 0 0 9 】

本発明に係る請求項 5 記載の超純水製造装置は、直列に配設された少なくとも 2 つのイオン交換装置と、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置の配設順に純水を流すように配設された主経路と、前記主経路に接続され、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置の配設順とは異なる順序で純水を流す複数のバイパス経路とを備えている。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る請求項 6 記載の超純水製造装置は、前記複数のバイパス経路が、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置うち、最上流側のイオン交換装置以外の 1 つのイオン交換装置で処理された第 1 処理済み純水を、残りのイオン交換装置に供給する第 1 のバイパス経路と、前記第 1 処理済み純水が供給されたイオン交換装置から出力される第 2 処理済み純水を、前記主経路に戻す第 2 のバイパス経路と、前記最上流側のイオン交換装置以外のイオン交換装置に、個々に純水を供給する第 3 のバイパス経路とを含んでいる。

【 0 0 1 1 】

本発明に係る請求項 7 記載の超純水製造装置は、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置の下流側に配設された限外ろ過膜と、前記限外ろ過膜から出力される透過純水を、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置に供給する第 4 のバイパス経路と、前記第 4 のバイパス経路を流れる透過純水のメタル成分を検出するメタル濃度計とをさらに備えている。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る請求項 8 記載の超純水製造装置は、前記主経路が、その経路上に配設され、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置に対する純水の供給を、前記少なくとも 2 つのイオン交換装置ごとに遮断する複数の主経路上バルブを有し、前記主経路上バルブは、前記第 1 ～第 3 のバイパス経路に純水を流す場合は閉じるように制御される。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る請求項 9 記載の超純水製造装置は、純水に紫外線を照射して有機物を分解し、生じた二酸化炭素から有機物濃度を測定する全有機炭素計を備えた超純水製造装置であって、前記全有機炭素計は、純水の入力側に配設され、前記全有機炭素計に供給される純水中に酸素を溶かし込む酸素溶解ユニットを備えている。

【 0 0 1 4 】

本発明に係る請求項 1 0 記載の超純水製造装置は、前記酸素溶解ユニットが、有機物を含まない酸素ガスまたはオゾンガスを純水中でバブリングさせる機構を有している。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る請求項 1 1 記載の超純水製造装置は、前記酸素溶解ユニットが、前記全有機炭素計に供給される純水を冷却する機構を有し、冷却された純水に有機物を含まない酸素ガスまたはオゾンガスを供給する。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る請求項 1 2 記載の超純水製造装置は、超純水製造装置であって、最終処理された純水の出口と、純水の最終供給先であるユースポイントとの間に配設され、前記最終処理された純水に二酸化炭素を溶かし込む二酸化炭素溶解ユニットを備えている。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る請求項 1 3 記載の超純水製造装置は、前記二酸化炭素溶解ユニットが、二酸化炭素ガスを純水中でバブリングさせる機構を有している。

【 0 0 1 8 】

本発明に係る請求項 1 4 記載の超純水製造装置は、前記二酸化炭素溶解ユニットと、前記ユースポイントとの間を導電性配管で接続するものである。

【 0 0 1 9 】

【発明の実施の形態】

< A . 実施の形態 1 >

< A - 1 . 序論 >

超純水製造装置において、不純物の除去に使用されるユニット機器としては、

低圧紫外線酸化装置（TOC-UVと略記する場合あり）、イオン交換樹脂装置（カートリッジポリッシャ：CPと略記する場合あり）、限外ろ過装置等が挙げられ、これらは、純水供給路の上流側から上述の順番に配設されることが多い。

【0020】

TOC-UVは低圧紫外線ランプから放射される紫外線により、純水中の有機分子を分解して有機酸や二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）に分解する装置であり、CPは純水中に残留するイオンを極限まで除去する筒型のイオン交換樹脂を有し、イオン交換樹脂の収納容器（カートリッジ）ごと交換する。

【0021】

限外ろ過装置は、高分子を除去できる限外ろ過膜（UF膜）を用いて、分子の大きさにより分離を行う圧力ろ過装置であり、以後の説明においては、単にUF膜と略記する場合もある。

【0022】

近年、CPを交換した場合、交換直後のCPの下流では溶存酸素（dissolved oxygen：DOと略記する場合あり）が増加する現象、および、全有機炭素（total organic carbon：TOCと略記する場合あり）がTOC-UVの紫外線照射量の増加によって減少する一方で、DOが増加する減少が判明した。

【0023】

そこで、図1にTOC-UVでの紫外線強度に対するDO濃度とTOC濃度との関係を示す。図1において、横軸には紫外線強度を、縦軸にはDO濃度およびTOC濃度を、何れも任意単位で示し、DO特性を実線で、TOC特性を破線で示す。

【0024】

図1に示すように、DOは紫外線強度の増加に伴って、S字を描くように増加し、TOCは反転したS字を描くように減少し、両者はトレードオフ関係にあることが判る。

【0025】

また、図2には、TOC-UVでのUVランプのパワーの強度（相対強度）に対するDO濃度およびTOC濃度の実測値を示す。

## 【0026】

図2においては、UVランプのパワーが1.0である場合と、0.67である場合との2つの条件下で測定した、DO濃度およびTOC濃度を示している。図2において、UVランプのパワーが1.0である場合、DO濃度は6400ppm、TOC濃度は2000ppm、UVランプのパワーが0.67である場合、DO濃度は4900ppm、TOC濃度は3000ppmである。このように、DO濃度とTOC濃度とは絶対値においてはTOC濃度の方が低い、両者はトレードオフ関係にあることが判る。

## 【0027】

TOCが紫外線強度の増加に伴って減少するのは、純水中の有機分子の分解が促進するためであり、DOが増加するメカニズムの一例は以下のように説明される。すなわち、TOC-UVにおいて純水に紫外線を照射すると、水が分解し、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} \cdot + \text{H} \cdot$  および  $\text{OH} \cdot \rightarrow \text{O} \cdot + \text{H} \cdot$  の反応により、ラジカルな酸素( $\text{O} \cdot$ )が発生する。

## 【0028】

このように、紫外線照射によりラジカルな酸素、水酸基、水、また $\text{H}_2\text{O}_2$ （過酸化水素）等が形成される。以後の説明においては、これらを総称して酸化性物質と呼称する。そして、これらの酸化性物質が、新品のCPを通過するときに、何らかの触媒成分により、酸素( $\text{O}_2$ )になると考えられる。

## 【0029】

ここで問題となるのは、時間の経過とともに酸素の生成量が減少することである。半導体装置の製造においては超純水の成分は一定していることが望ましい。また、TOCの濃度は低い方がよいが、DOの濃度については低ければよいというものでもなく、ある程度は含んでいる方が望ましいとの知見もある。

## 【0030】

しかし、上述したようにDO濃度とTOC濃度とは、トレードオフ関係にあるので、DO濃度を低下させるために紫外線強度を低下させると、TOC濃度が増加し、単純に紫外線強度を低下させることでは済まない。

## 【0031】

また、DO濃度は酸化性物質の量に依存し、酸化性物質の量は紫外線強度を高くすると増加すると考えられるので、DO濃度を制御するには、酸化性物質の量を測定することが重要である。しかし、酸化性物質とは多種のラジカル成分や $H_2O_2$ 、また未確定の分子の総称であり、酸化性物質の量（濃度）の測定は困難である。

#### 【0032】

発明者らは、酸化性物質を直接測定するのではなく間接的に測定することに想到し、DO濃度やTOC濃度と併せて、酸化性物質の量も考慮して紫外線強度を調整するという技術的思想に到達した。

#### 【0033】

##### < A-2. 装置構成 >

図3に、実施の形態1に係る超純水製造装置100の構成をブロック図として示す。

#### 【0034】

図3において、純水供給路9の上流側から順に、TOC-UV（低圧紫外線酸化装置）1、CP（イオン交換樹脂）2およびUF膜（限外ろ過装置）3が配設されており、UF膜3を通過した超純水がユースポイントに供給される構成となっている。

#### 【0035】

そして、UF膜3の下流には純水供給路9から分岐した分岐路8が設けられており、分岐路8には溶存酸素濃度計M1が介挿されており、UF膜3を通過した超純水の溶存酸素濃度を測定する構成となっている。

#### 【0036】

また、分岐路8は酸化性物質分解装置11に接続され、分岐路8を通る超純水は酸化性物質分解装置11において、その含有する酸化性物質が全てDOに変換される構成となっている。

#### 【0037】

酸化性物質分解装置11は、アルカリ成分の注入や、白金（Pt）または活性炭の触媒効果で酸化性物質をDOに変換する構成を有している。

## 【0038】

なお、アルカリ成分を注入する方式を採用する場合は、機構的に簡単な酸化性物質分解装置を得ることができ、触媒効果を利用する方式を採用する場合は、ランニングコストが安価な酸化性物質分解装置を得ることができる。

## 【0039】

そして、酸化性物質分解装置11を通過した超純水は溶存酸素濃度計M2によって、溶存酸素濃度が測定され、その測定データは計算・制御系12に与えられる構成となっている。

## 【0040】

計算・制御系12においては、溶存酸素濃度計M2およびM1での測定データを受け、両者の差を求めることで、CP通過後に残存する残存酸化性物質量をDO換算量として算出する機能を有している。

## 【0041】

すなわち、発明者らは、上述したように酸化性物質を直接測定することは困難であるが、DO濃度を測定する技術は確立されているので、酸化性物質をDOに変換してしまえば、DO換算量として間接的ではあるが、酸化性物質の量を知得できるということに想到した。

## 【0042】

## &lt;A-3. 装置動作&gt;

本実施の形態においては、UF膜3を通過した後、すなわち、CP通過後の超純水中のDO濃度DO1と、酸化性物質分解装置11通過後の超純水中のDO濃度DO2とを実測し、両者の差を算出することで、CP通過後に残存する残存酸化性物質量をDO換算量DO3として得ることができる。

## 【0043】

図4に、残存酸化性物質算出の概念をグラフ化して示す。図4において、縦軸には溶存酸素(DO)濃度を任意単位で示す。横軸には、超純水製造装置100の所定のポイントでの測定結果のグラフを示している。すなわち、グラフAは、TOC-UV1とCP2との間のデータ(仮想値)を示し、グラフBはUF膜3の通過後のデータを示し、グラフCは酸化性物質分解装置11の通過後のデー

タを示している。

【0044】

まず、グラフAにおいては、CP2の通過前であるので、TOC-UV1で生成された酸化性物質がそのまま残っているとして、酸化性物質OXだけのグラフを示している。なお、酸化性物質量は直接測定できないので、このグラフは仮想であり、また、水中に当初から含まれるDOは無視して示している。

【0045】

グラフBにおいては、CP2の通過により酸化性物質の一部がDOに変換された状態を示しており、ハッチングを付した部分がDO濃度DO1であり、残りが、残存する酸化性物質OXである。

【0046】

グラフCにおいては、酸化性物質分解装置11の通過により、酸化性物質が全てDOに変換されDO濃度DO2となっており、DOだけのグラフを示している。そして、グラフCとグラフBとの差を示すものがグラフDであり、残存酸化性物質量をDO換算したDO換算量DO3として示している。

【0047】

<A-4. 作用効果>

このようにして得られた、残存酸化性物質量を用いてTOC-UV1のUV光量を調整する光量調整装置13を制御する。例えば、CP2が新品の状態、DO濃度が高い場合には、残存酸化性物質量を減らすことで、酸化性物質の全体量を減らすようにUV光量を低減し、また、経時変化によりCP2のDOの生成量が低下した場合には、残存酸化性物質量を増やすことで、酸化性物質の全体量を増やすようにUV光量を増加させて、DO濃度を一定に保つような制御を行う。

【0048】

このとき、TOC濃度も考慮し、UV光量の低減に伴ってTOC濃度が高くなり過ぎないように制御することが望ましい。

【0049】

なお、UV光量の調整においては、上述した残存酸化性物質量（すなわちDO換算量DO3）を指標として用いるだけでなく、残存酸化性物質量DO3と、C

P 通過後の超純水中の D O 濃度 D O 1 との比率を指標として用いても良いことは言うまでもない。

【 0 0 5 0 】

このように、T O C 濃度および D O 濃度だけでなく、残存酸化性物質量を T O C - U V 1 の U V 光量調整の指標として用いることで、より適切な不純物制御が可能となる。

【 0 0 5 1 】

# < B . 実施の形態 2 >

以上説明した実施の形態 1 においては、イオン交換樹脂 ( C P ) を交換した直後の溶存酸素 ( D O ) の増加を抑制することについて言及したが、 C P や限外ろ過装置 ( U F 膜 ) の交換直後には、それらから溶出したと思われる p p t レベルのメタル成分が検出されることがある。

【 0 0 5 2 】

実施の形態 2 においては、 C P や U F 膜の交換直後の超純水中のメタル成分を低減可能な超純水製造装置 2 0 0 の構成について説明する。

【 0 0 5 3 】

まず、複数の C P および複数の U F 膜を有する従来の超純水製造装置 9 0 の構成を図 5 に示す。

【 0 0 5 4 】

図 5 において、超純水製造装置 9 0 は純水供給路に並列に接続された C P 5 1 および 5 2 を有し、 C P 5 1 および 5 2 は、それぞれ、前後に配設されたバルブ V 5 1 および V 5 2 、バルブ V 5 3 および V 5 4 によって、個別に取り外し可能となっている。

【 0 0 5 5 】

また、 C P 5 1 および 5 2 の下流には、純水供給路に並列に接続された U F 膜 6 1 、 6 2 および 6 3 が配設され、 U F 膜 6 1 ~ 6 3 は、それぞれ、前後に配設されたバルブ V 6 1 および V 6 2 、バルブ V 6 3 および V 6 4 、バルブ V 6 5 および V 6 6 によって、個別に取り外し可能となっている。

【 0 0 5 6 】



このように構成された超純水製造装置 9 0 において、C P 5 1 および 5 2、U F 膜 6 1 ~ 6 3 を交換した場合のメタル溶出の事例を図 6 に示す。

#### 【0 0 5 7】

図 6 において、横軸に交換後の経過日数を、縦軸にメタル C a (カルシウム) の濃度を単位 p p t で示す。なお、図 6 においては、C P を交換した場合のメタル C a 濃度の経日変化を黒丸で、U F 膜を交換した場合のメタル C a 濃度の経時変化を白丸で示している。

#### 【0 0 5 8】

図 6 に示すように、C P 交換の場合も U F 膜交換の場合も、交換直後から数日が最も濃度が高く、3 7 日程度までは、ばらつきながらも比較的高濃度 (5 p p t 以上) のメタル C a が検出されている。それ以降は 5 p p t 以下の濃度となり、日数の経過とともに濃度が低くなることが判る。

#### 【0 0 5 9】

このように、C P および U F 膜の交換によりメタル溶出が発生するが、図 5 に示すような従来の超純水製造装置 9 0 においては、メタル溶出に対する対策は立てられていなかった。

#### 【0 0 6 0】

### < B - 1. 装置構成 >

ここで、図 7 に、実施の形態 2 に係る超純水製造装置 2 0 0 の構成をブロック図として示す。

#### 【0 0 6 1】

図 7 において、純水供給路の上流側から順に、イオン交換樹脂 2 1 (C P 2 1) およびイオン交換樹脂 2 2 (C P 2 2) が直列に配設され、C P 2 2 の下流には、U F 膜 3 1、3 2 および 3 3 が並列に配設されている。

#### 【0 0 6 2】

そして、C P 2 1 の上流側に配設された経路 R 1 にはバルブ V 1 が配設され、C P 2 1 と C P 2 2 との間の経路 R 2 にはバルブ V 4 が配設され、C P 2 2 と U F 膜 3 1、3 2 および 3 3 との間の経路 R 3 にはバルブ V 7 が配設され、U F 膜 3 1、3 2 および 3 3 にそれぞれ接続される経路 R 4、R 5 および R 6 にはバル

ブV21、V22およびV23が接続され、バルブV21～V23の出力側は共通してユースポイントに接続されている。なお、バルブV21～V23は送水側バルブ20と呼称する。

【0063】

以上の経路R1～R6が純水供給路（主経路）を構成するが、これ以外にバイパスのための経路が設けられている。

【0064】

すなわち、経路R1のバルブV1の入力側とCP22の入力とを接続するバイパス経路R11と、経路R1のバルブV1の出力側とCP22の出力とを接続するバイパス経路R12と、経路R2のバルブV4の入力側と、経路R3のバルブV7の出力側とを接続するバイパス経路R13と、経路R4と経路R1のバルブV1の入力側とを接続するバイパス経路R14と、経路R5とバイパス経路R14とを接続するバイパス経路R15と、経路R6とバイパス経路R14とを接続するバイパス経路R16とが設けられている。

【0065】

そして、バイパス経路R11にはバルブV2が介挿され、バイパス経路R12には経路R1側にバルブV3が、CP22側にバルブV6が介挿され、バイパス経路R13には経路R2側にバルブV5が、経路R3側にバルブV8が介挿されている。

【0066】

また、バイパス経路R14には経路R4側にバルブV11が介挿され、バルブV11の下流にメタル濃度モニターM3が介挿され、バイパス経路R15にはバルブV12が介挿され、バイパス経路R16にはバルブV13が介挿されている。なお、バルブV11～V13は交換用バルブ10と呼称される。

【0067】

なお、低圧紫外線酸化装置（TOC-UV）については経路R1の上流に配設されるが、本実施の形態との関連が薄いので、図示および説明は省略する。

【0068】

<B-2. 装置動作>

以下、図 7～図 9 を用いて、超純水製造装置 2 0 0 の動作について説明する。  
なお、図 8 および図 9 は基本的に図 7 と同じであるが、バルブの開閉状態の違いをハッチングの有無で明示している。

## 【 0 0 6 9 】

イオン交換樹脂（CP）は必ず 1 つずつ交換する。まず CP 2 1 を交換した場合、図 7 に示すようにバルブ V 1、V 4 および V 7 を開き、バルブ V 2、V 3、V 5、V 6 および V 8 を閉じることで、純水は矢示するように CP 2 1 から R 2 を通って CP 2 2 に流れることになり、新品の CP 2 1 から溶出するメタル成分は CP 2 2 で除去される。従って、UF 膜 3 1～3 3 を通してユースポイントにメタル成分が与えられることは防止できる。なお、このとき送水側バルブ 2 0 は全て開いており、交換用バルブ 1 0 は全て閉じている。

## 【 0 0 7 0 】

次に CP 2 2 を交換する場合もバルブ操作を行い、図 8 に示すように、バルブ V 2、V 3、V 5、V 6 および V 8 を開き、バルブ V 1、V 4 および V 7 を閉じることで、純水はまず、経路 R 1 からバイパス経路 R 1 1 を通って CP 2 2 に供給され、CP 2 2 からバイパス経路 R 1 2 を通って CP 2 1 に供給され、新品の CP 2 2 から溶出するメタル成分が除去される。そして、バイパス経路 R 1 3 を通って経路 R 3 に与えられる。従って、UF 膜 3 1～3 3 を通してユースポイントにメタル成分が与えられることは防止できる。なお、このとき送水側バルブ 2 0 は全て開いており、交換用バルブ 1 0 は全て閉じている。

## 【 0 0 7 1 】

UF 膜 3 1、3 2 および 3 3 の交換の場合は、後段に CP がないので溶出したメタル成分を除去できない。従って、図 9 に示すように、送水側バルブ 2 0 を全て閉じ、交換用バルブ 1 0 を全て開くことで、UF 膜 3 1、3 2 および 3 3 を透過した純水を、バイパス経路 R 1 4 を通して経路 R 1 に戻すようにする。このとき、バルブ V 1、V 4 および V 7 を開き、バルブ V 2、V 3、V 5、V 6 および V 8 を閉じているので、純水は CP 2 1 および CP 2 2 を通り、UF 膜 3 1、3 2 および 3 3 から溶出したメタル成分が除去される。

## 【 0 0 7 2 】

そして、バイパス経路 R 1 4 に介挿されたメタル濃度モニター M 3 により、メタル成分の濃度を常時モニターし、メタル成分が所定濃度（しきい値）まで低下した段階で交換用バルブ 1 0 を閉じ、送水側バルブ 2 0 を全て開くことで純水がユースポイントに送水される。

## 【0073】

## ＜B-3. 作用効果＞

以上説明したように、超純水製造装置 2 0 0 においては、C P 2 1 および C P 2 2 を直列に接続し、C P 2 1 および C P 2 2 を交互に交換することとし、新品の C P がメタル成分を溶出している期間は、その出力を残りの C P に与えてメタル成分を除去することで、C P 交換に起因するメタル成分を含んだ純水がユースポイントに供給されることを防止できる。

## 【0074】

また、U F 膜 3 1、3 2 および 3 3 の交換の場合には、新品の U F 膜から溶出するメタル成分が所定濃度に達するまでは、その出力を C P 2 1 に戻してメタル成分を除去することで、U F 膜交換に起因するメタル成分を含んだ純水がユースポイントに供給されることを防止できる。

## 【0075】

なお、以上説明した超純水製造装置 2 0 0 においては、C P 2 1 および C P 2 2 を直列に接続した構成を示したが、C P の個数は 2 つに限定されるものではなく、3 つ以上を直列に接続したものでも良く、並列に接続された C P の組を、複数組直列に有するような構成であっても良い。

## 【0076】

また、U F 膜は 3 つに限定されるものではなく、1 つだけでも 4 つ以上であっても良い。

## 【0077】

## ＜C. 実施の形態 3＞

以上説明した実施の形態 1 および 2 においては、溶存酸素（D O）の検出およびメタル成分の検出については言及したが、全有機炭素（T O C）を計測する T O C 計については特に言及していなかった。

## 【 0 0 7 8 】

図 1 0 に T O C 検出のための従来の構成を示す。従来は、図 1 0 に示すように T O C 計 M 1 1 と、T O C 計 M 1 1 の純水の入力側および出力側に接続された比抵抗センサー S S 1 および S S 2 とで T O C 検出を行っていた。

## 【 0 0 7 9 】

すなわち、T O C 計 M 1 1 は、その内部に設けられた U V 酸化ユニットで純水に紫外線を照射して有機物を分解し、その生成物により純水の比抵抗を下げる。例えば、紫外線照射により有機物  $C_X H_Y O_Z$  は  $C O_2$  と  $H_2 O$  とに分解される。この  $C O_2$  が純水に溶解して比抵抗を下げる。そして、比抵抗センサー S S 1 および S S 2 で、T O C 計 M 1 1 通過前と通過後の純水の比抵抗を測定し、その結果に基づいて低下率を算出して有機物量を定量する装置である。

## 【 0 0 8 0 】

しかしながら、実施の形態 1 において説明したように、半導体装置の製造において使用される超純水においては、D O も低減すべき不純物として制御の対象となる。従って、実施の形態 1 に示した低圧紫外線酸化装置 (T O C - U V) に与えられる以前に、真空脱気等により D O を低減しているので、T O C 計 M 1 1 は D O 濃度が低い状態での測定を余儀なくされる。

## 【 0 0 8 1 】

この結果、有機物成分の分解率が低く、正確な値を検出できないという問題があった。すなわち、上述したように、有機物  $C_X H_Y O_Z$  を  $C O_2$  と  $H_2 O$  とに分解する場合を例に採れば、純水中の D O が 0 のときは  $Z < 3 X$  の組成を有する有機物は、完全には分解できないことになる。

## 【 0 0 8 2 】

図 1 1 に、実施の形態 3 に係る超純水製造装置 3 0 0 の部分構成を示す。超純水製造装置 3 0 0 においては、比抵抗センサー S S 1 と T O C 計 M 1 1 との間に酸素溶解ユニット 4 を配設し、測定対象となる純水が T O C 計 1 1 に導入される前に、有機物分解に必要な酸素またはオゾン (何れも有機物を含まないもの) を供給し、T O C 計 M 1 1 において有機物を完全に分解できる構成となっている。これにより、正確な T O C 濃度を求めることが可能となる。

## 【 0 0 8 3 】

なお、TOC計は、図3に示す超純水製造装置100を例に採れば、TOC-UV1の入力側やTOC-UV1の出力側に配設する。

## 【 0 0 8 4 】

ここで、図12および図13に、酸素溶解ユニット4の構成例を示す。

図12に示す酸素溶解ユニット41は、純水タンク411内の純水（配管P1を介して供給され、配管P2を介して出力される）に、ガスライン412を介して酸素ガスまたはオゾンガスを加圧して供給し、バブリングすることで酸素ガスまたはオゾンガスを溶かし込む構成を有している。なお、溶けきらないガスはガス抜きライン413を介して純水タンク411外に放出される。

## 【 0 0 8 5 】

図13に示す酸素溶解ユニット42は、純水タンク421の気相部（気体溜まり）に、ガスライン422を介して酸素ガスまたはオゾンガスを供給するとともに、純水タンク421内の純水（配管P1を介して供給され、配管P2を介して出力される）を、純水タンク421を囲むようにして配設した冷却システム424により冷却し、純水の温度を例えば10℃程度まで低下させて気体の溶解度を高める構成となっている。純水の冷却により気体の溶解度が高くなっているため、酸素ガスまたはオゾンガスをバブリングさせずとも、十分に溶解させることができる。なお、溶けきらないガスはガス抜きライン423を介して純水タンク421外に放出される。なお、純水を冷却した上でバブリングにより酸素ガスまたはオゾンガスを溶かし込むようにしても良いことは言うまでもない。

## 【 0 0 8 6 】

## &lt; D. 実施の形態4 &gt;

以上説明した実施の形態3においては、TOC計M11において紫外線照射により有機物を分解し、その際に生成されるCO<sub>2</sub>により純水の比抵抗を下げることで全有機炭素（TOC）を検出する構成について説明したが、CO<sub>2</sub>が純水の比抵抗を下げる特性を利用することで、以下に説明する効果を得ることができる。

## 【 0 0 8 7 】

図 1 4 に、実施の形態 4 に係る超純水製造装置 4 0 0 の部分構成を示す。超純水製造装置 4 0 0 においては、UF 膜（限外ろ過装置）3 の下流のユースポイントに近い部分において、純水中に  $\text{CO}_2$  を溶解させる  $\text{CO}_2$  溶解ユニット 5 を配設し、さらに、 $\text{CO}_2$  溶解ユニット 5 の純水出口とユースポイントとの間を、導電性配管 P 1 0 で接続した構成となっている。

#### 【0088】

なお、従来は、この部分には、塩化ビニール、ポリプロピレンあるいは塩化ポリビニリデン（PVDF）等の絶縁性の配管を用いていた。

#### 【0089】

純水に  $\text{CO}_2$  を溶解させると  $\text{CO}_2$  が  $\text{HCO}_3^-$  などのイオンに変わり、比抵抗が低下する。従って、純水の電気伝導性が良好となり、また、 $\text{CO}_2$  溶解ユニット 5 の下流が導電性配管 P 1 0 となっているので、配管が帯電することを防止できる。この結果、電荷を帯びた粒子が配管に静電的に吸着し、これが固まりとなってパーティクルが形成されることを防止でき、このパーティクルが圧力変動や、流量変化により突発的に脱離することが防止できるので、純水中のパーティクルの低減が可能になる。

#### 【0090】

なお、導電性配管 P 1 0 の材質としては、例えば、塩化ビニール等の絶縁材に、カーボンブラック等の導電性の添加剤を混入したものを使用すれば良い。

#### 【0091】

ここで、図 1 5 に  $\text{CO}_2$  溶解ユニット 5 の構成例を示す。

図 1 5 に示す  $\text{CO}_2$  溶解ユニット 5 は、純水タンク 5 1 1 内の純水（配管 P 1 を介して供給され、配管 P 2 を介して出力される）に、ガスライン 5 1 2 を介して  $\text{CO}_2$  ガスを加圧して供給し、バブリングすることで  $\text{CO}_2$  ガスを溶かし込む構成を有している。なお、溶けきらないガスはガス抜きライン 5 1 3 を介して純水タンク 5 1 1 外に放出される。

#### 【0092】

#### 【発明の効果】

本発明に係る請求項 1 記載の超純水製造装置によれば、第 3 の溶存酸素濃度は

イオン交換処理済み純水に残存する残存酸化性物質量を反映する値であり、残存酸化性物質量を、紫外線酸化装置の紫外線光量調整のための指標として用いることで、純水中の全有機炭素濃度や溶存酸素濃度だけを指標とするしかなかった従来の装置に比べて、より適切な不純物制御が可能となる。

## 【 0 0 9 3 】

本発明に係る請求項 2 記載の超純水製造装置によれば、紫外線酸化装置の紫外線光量を調整するフィードバック機構を実現するための具体的構成を得ることができる。

## 【 0 0 9 4 】

本発明に係る請求項 3 記載の超純水製造装置によれば、イオン交換処理済み純水をアルカリ化することで酸化性物質を分解するので、機構的に簡単な酸化性物質分解装置を得ることができる。

## 【 0 0 9 5 】

本発明に係る請求項 4 記載の超純水製造装置によれば、白金または活性炭の触媒作用により、酸化性物質を分解するので、ランニングコストが安価な酸化性物質分解装置を得ることができる。

## 【 0 0 9 6 】

本発明に係る請求項 5 記載の超純水製造装置によれば、少なくとも 2 つのイオン交換装置を直列に配設し、少なくとも 2 つのイオン交換装置の配設順とは異なる順序で純水を流す複数のバイパス経路とを備えているので、イオン交換装置の取り替えに際しては、各イオン交換装置を交互に取り替えることとし、新品のイオン交換装置がメタル成分を溶出している期間は、その出力を残りのイオン交換装置に与えてメタル成分を除去することができるので、新品のイオン交換装置から溶出するメタル成分を含んだ純水がユースポイントに供給されることを防止できる。

## 【 0 0 9 7 】

本発明に係る請求項 6 記載の超純水製造装置によれば、最上流側のイオン交換装置を交換した場合以外は、第 3 のバイパス経路により、まず第 1 に新品のイオン交換装置に純水を供給し、新品のイオン交換装置がメタル成分を溶出している



期間は、その出力を残りのイオン交換装置に与えてメタル成分を除去し、それを第2のバイパス経路により主経路に戻すことで、新品のイオン交換装置から溶出するメタル成分を含んだ純水がユースポイントに供給されることを防止できる。

【0098】

本発明に係る請求項7記載の超純水製造装置によれば、限外ろ過膜の取り替え後は、透過純水を第4のバイパス経路により少なくとも2つのイオン交換装置に供給してメタル成分を除去する処理を、限外ろ過膜から溶出するメタル成分が所定濃度に達するまで続けることで、新品の限外ろ過膜から溶出するメタル成分を含んだ純水がユースポイントに供給されることを防止できる。

【0099】

本発明に係る請求項8記載の超純水製造装置によれば、新品のイオン交換装置に純水を供給した後でなければ、残りのイオン交換装置に純水を供給できないようにするための具体的構成を得ることができる。

【0100】

本発明に係る請求項9記載の超純水製造装置によれば、全有機炭素計が、測定対象となる純水中に酸素を溶かし込む酸素溶解ユニットを備えているので、純水中の溶存酸素が少ない場合でも有機物を完全に分解でき、正確な有機炭素濃度を求めることが可能となる。

【0101】

本発明に係る請求項10記載の超純水製造装置によれば、比較的簡単な構成の酸素溶解ユニットを得ることができる。

【0102】

本発明に係る請求項11記載の超純水製造装置によれば、純水を冷却する機構を有しているので、純水を酸素ガスまたはオゾンガスの溶解度を高めた状態にでき、酸素ガスまたはオゾンガスを効率良く溶かし込むことができる。

【0103】

本発明に係る請求項12記載の超純水製造装置によれば、最終処理された純水に二酸化炭素を溶かし込む二酸化炭素溶解ユニットを備えているので、純水の比抵抗を低下させることができ、純水の電気伝導性を良好にして、ユースポイント

までの配管が帯電することを防止できる。この結果、電荷を帯びた粒子が配管に静電的に吸着し、これが固まりとなってパーティクルが形成されることを防止でき、このパーティクルが圧力変動や、流量変化により突発的に脱離することが防止できるので、純水中のパーティクルの低減が可能になる。

【0104】

本発明に係る請求項13記載の超純水製造装置によれば、比較的簡単な構成の二酸化炭素溶解ユニットを得ることができる。

【0105】

本発明に係る請求項14記載の超純水製造装置によれば、二酸化炭素溶解ユニットとユースポイントとの間が導電性配管で接続されているので、配管が帯電することをさらに効果的に防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 TOC-UVでの紫外線強度に対するDO濃度とTOC濃度との関係を示す図である。

【図2】 TOC-UVでのUVランプのパワーの強度に対するDO濃度およびTOC濃度の実測値を示す図である。

【図3】 本発明に係る実施の形態1の超純水製造装置の構成を示すブロック図である。

【図4】 残存酸化性物質算出の概念を説明する図である。

【図5】 複数のCPおよび複数のUF膜を有する従来の超純水製造装置の構成を示す図である。

【図6】 CPおよびUF膜からのメタル溶出の事例を示す図である。

【図7】 本発明に係る実施の形態2の超純水製造装置の構成を示すブロック図である。

【図8】 本発明に係る実施の形態2の超純水製造装置の構成を示すブロック図である。

【図9】 本発明に係る実施の形態2の超純水製造装置の構成を示すブロック図である。

【図10】 従来のTOC計の構成を示す図である。

【図 1 1】 本発明に係る実施の形態 3 の超純水製造装置の T O C 計の周辺の構成を示すブロック図である。

【図 1 2】 酸素溶解ユニットの一例を示す図である。

【図 1 3】 酸素溶解ユニットの一例を示す図である。

【図 1 4】 本発明に係る実施の形態 4 の超純水製造装置のユースポイント近傍の構成を示すブロック図である。

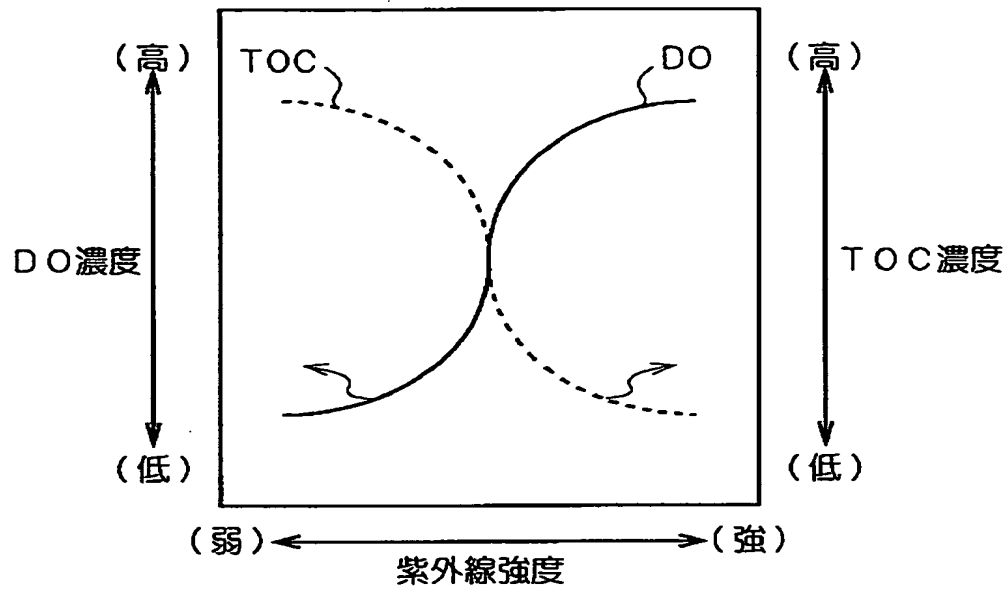
【図 1 5】 二酸化炭素溶解ユニットの一例を示す図である。

【符号の説明】

R 1 1 ～ R 1 6 バイパス経路。

【書類名】 図面

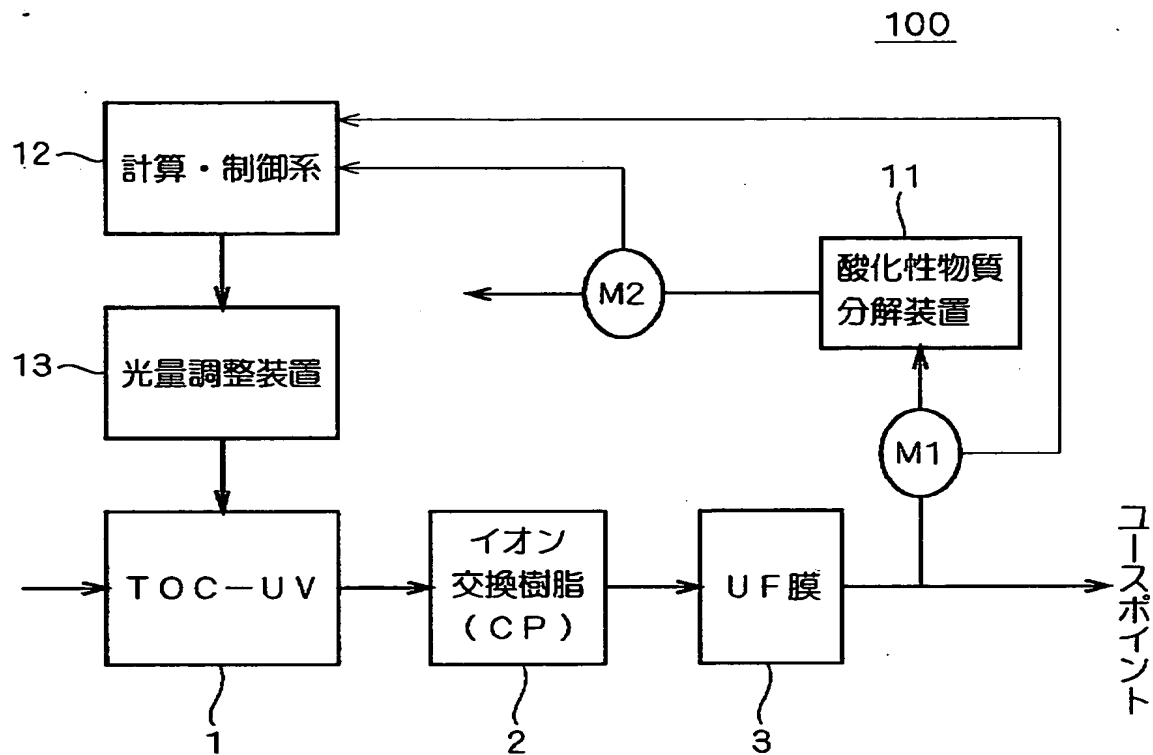
【図 1】



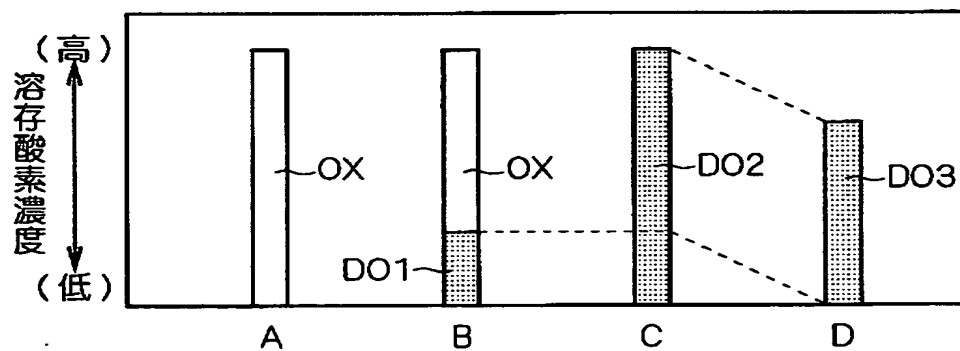
【図 2】

UV ランプパワー 相対強度	DO (ppt)	TOC (ppt)
1.0	6400	2000
0.67	4900	3000

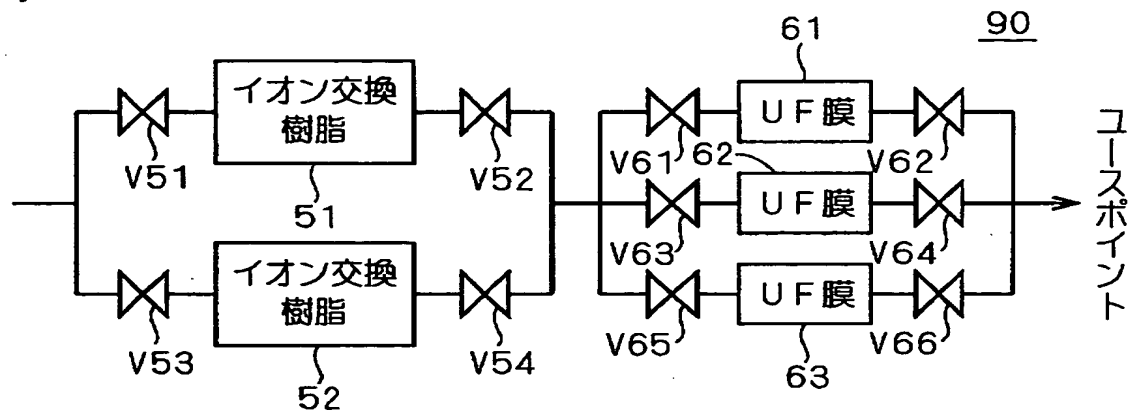
【図 3】



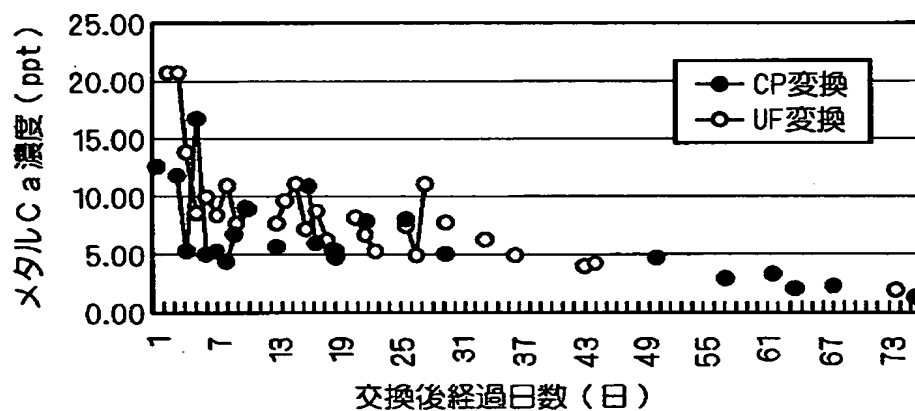
【図 4】



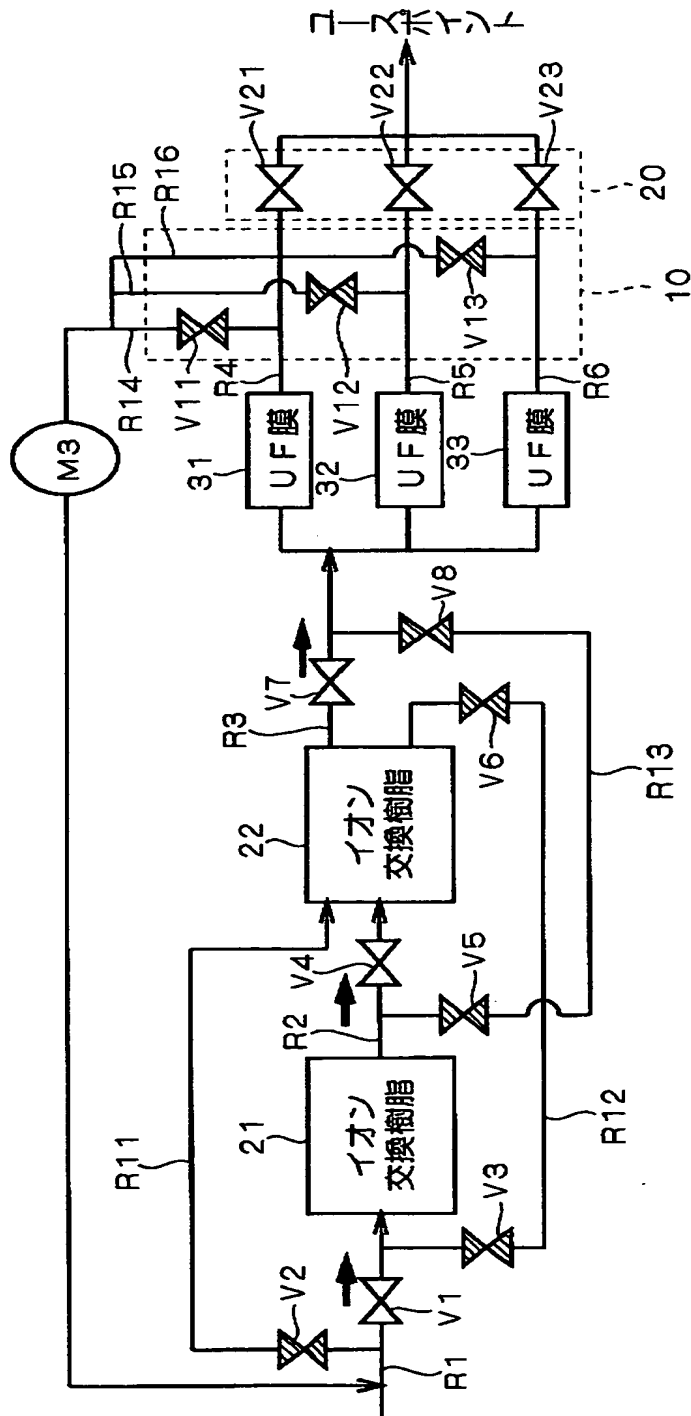
【図5】



【図6】

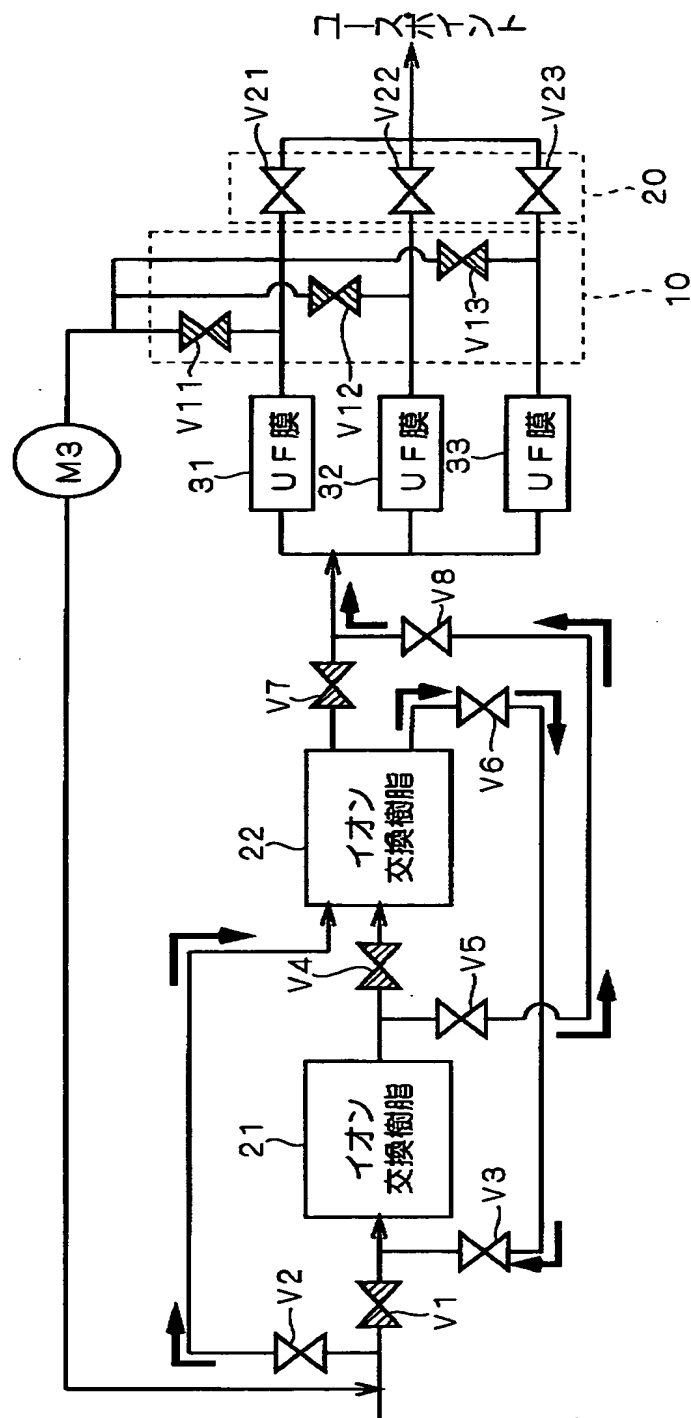


【図 7】



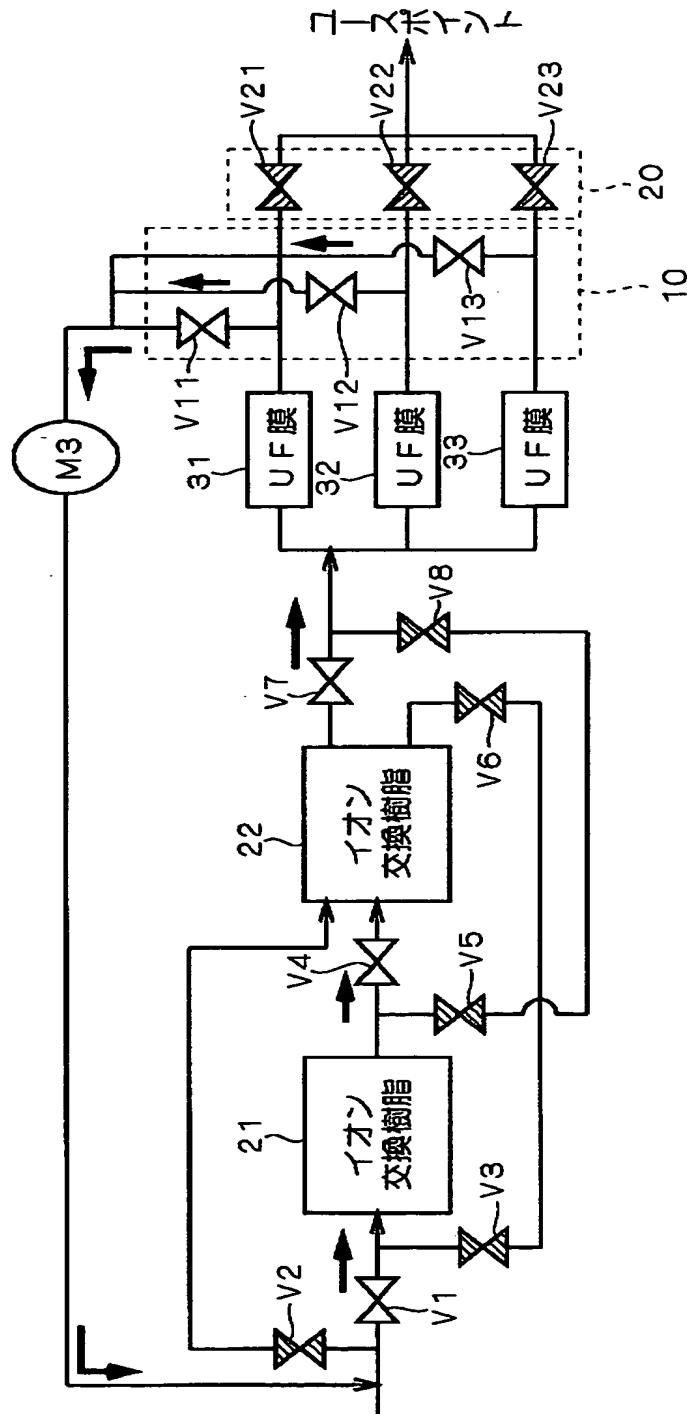
R11~R16: バイパス経路

【図8】

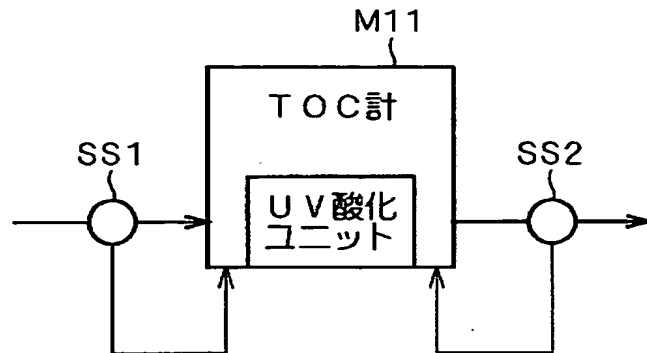




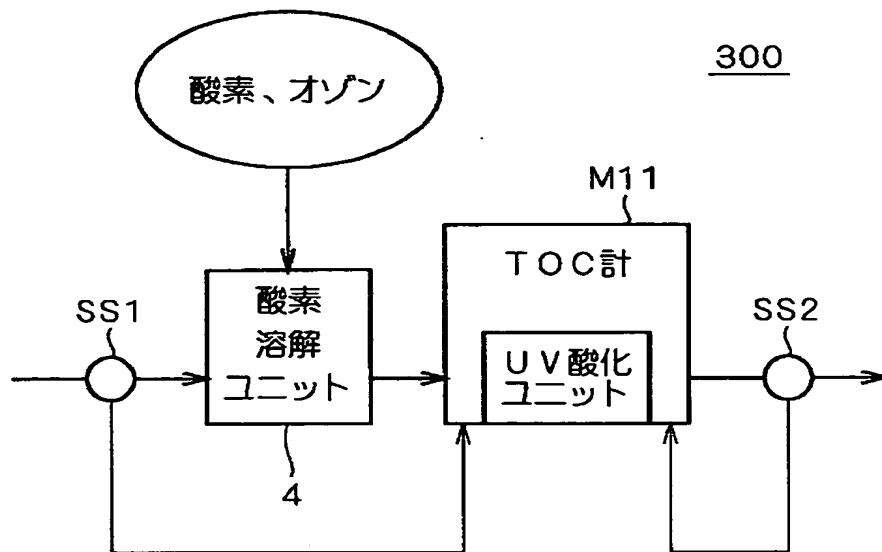
【図9】



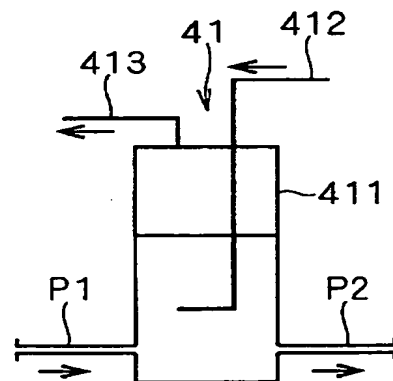
【図10】



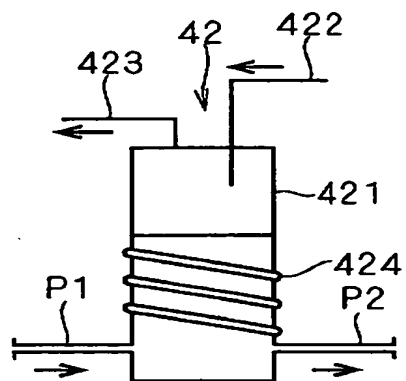
【図11】



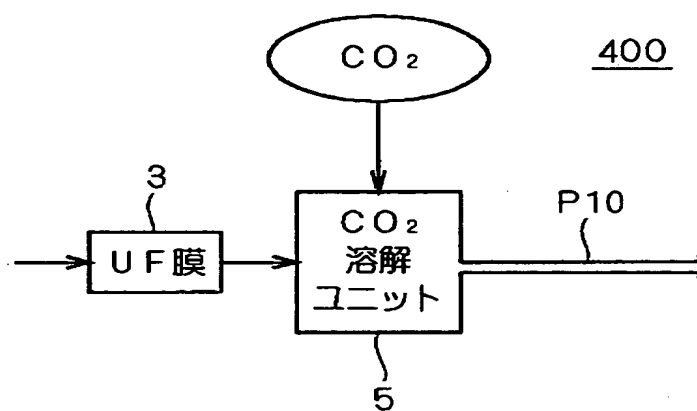
【図12】



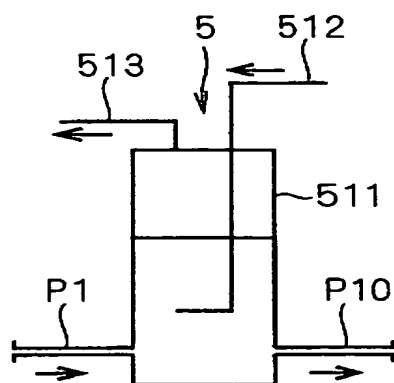
【図13】



【図14】



【図15】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ユニット機器の交換後に発生する不純物に起因した不具合を低減した超純水製造装置を得る。

【解決手段】 純水供給路 9 の上流側から順に、TOC-UV 1、CP 2 および UF 膜 3 が配設されており、UF 膜 3 を通過した超純水がユースポイントに供給される構成となっている。そして、UF 膜 3 の下流には純水供給路 9 から分岐した分岐路 8 が設けられており、分岐路 8 には溶存酸素濃度計 M 1 が介挿されており、UF 膜 3 を通過した超純水の溶存酸素濃度を測定する構成となっている。また、分岐路 8 は酸化性物質分解装置 1 1 に接続され、分岐路 8 を通る超純水は酸化性物質分解装置 1 1 において、その含有する酸化性物質が全て DO に変換される構成となっている。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006013]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目2番3号
氏 名	三菱電機株式会社